

На правах рукописи



ДМИТРИЕВ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

(05.17.06 - технология и переработка полимеров и композитов)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» на кафедре математической теории упругости и биомеханики

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор
Коссович Леонид Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич

доктор химических наук, профессор
Кузнецов Александр Алексеевич

Ведущая организация – ФГУП «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я.Карпова»

Защита состоится ____ ноября 2011 г. в ____ часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.120.07 при ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» по адресу: Москва, ул. Малая Пироговская, д.1.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, направлять по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского, д.86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» по адресу: Москва, проспект Вернадского, д.86.

Автореферат размещен на официальном сайте МИТХТ им. М.В. Ломоносова:
<http://www.mitht.ru>

Автореферат разослан «____» октября 2011 г.



Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 212.120.07, доктор физико-
математических наук, профессор

Шевелев В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нетканые волокнистые материалы, получаемые методом электроформования из растворов полимеров, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Материалы из волокон субмикронного диаметра используются для высокоэффективной фильтрации высокодисперсных аэрозолей в системах очистки газовой воздушных выбросов и средствах защиты органов дыхания, аналитических фильтрах для контроля уровня загрязненности воздуха. Полученные методом электроформования слои из нановолокон включаются в композиционные текстильные материалы нового поколения для обеспечения регулируемой водо- и паропроницаемости, антимикробных и противовирусных барьерных свойств. Производство нетканых волокнистых материалов из биосовместимых и биodeградируемых полимеров открывает широкие перспективы для их использования в медицинских приложениях при создании перевязочных средств, заменителей тканей, систем контролируемой доставки лекарственных средств и др.

Одной из актуальных задач современной медицины является лечение обширных ожоговых поверхностей различного генеза, длительно незаживающих ран и трофических язв. К используемым перевязочным средствам предъявляются высокие требования по физико-химическим свойствам, таким как создание оптимальной микросреды для заживления ран, способность предотвращать проникновение микроорганизмов, воздухопроницаемость, эластичность, отсутствие токсического действия, удобство стерилизации и использования и др. Существующие перевязочные средства «раневые покрытия» не удовлетворяют в полной мере всем перечисленным требованиям. Эффективным способом решения данной задачи является применение в качестве полифункциональных «раневых покрытий» нановолокнистых материалов из хитозана, полученных методом электроформования. Хитозан обладает ранозаживляющим действием и бактерицидной активностью, нетоксичен, биосовместим, биodeградируем, а также является промышленно выпускаемым полимером [1, 2]. Недостатком существующих технологий электроформования волокон из хитозана является использование высокотоксичных растворителей и большого количества технологических добавок, что существенно ухудшает биосовместимость готового материала.

На основании вышеизложенного, решение комплексной задачи, включающей в себя разработку формовочного раствора с минимальным содержанием технологических добавок, оптимизацию процесса электроформования волокон, а так же получение нетканых материалов на основе хитозана и исследование их физико-механических свойств позволит максимально эффективно решить проблему создания перевязочного материала нового поколения для лечения обширных ожоговых поверхностей различного генеза, длительно незаживающих ран и трофических язв.

Цель диссертационной работы. Целью работы является разработка способа получения биodeградируемого нетканого материала на основе хитозана методом электроформования по раствороно-капиллярной технологии для применения в медицине качестве «раневого покрытия».

Для достижения данной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать физико-химические свойства растворов хитозана в смесях уксусная кислота-вода. Разработать оптимальные составы формовочных растворов для получения нетканых волокнистых материалов на основе хитозана с заданным диаметром волокна.

2. Исследовать влияние технологических параметров процесса электроформования для растворов хитозана, хранившихся в течение различного времени, на динамические характеристики струи, средний диаметр и распределение волокон по диаметру, а также структуру и свойства нетканых материалов на основе хитозана.

3. Провести оптимизацию параметров процесса электроформования для получения однородных бездефектных волокон с заданным диаметром.

4. Исследовать физико-механические свойства полученных нетканых материалов.

5. Нарботать и передать партию материала для проведения клинических испытаний.

Научная новизна.

1. Предложена рецептура формовочного раствора на основе хитозана, уксусной кислоты и сверхвысокомолекулярного полиэтиленоксида (ПЭО) в качестве технологической добавки, что позволило осуществлять процесс электроформования волокна на основе хитозана с содержанием технологической добавки в сухом веществе не более 1 мас.%.

2. На примере формовочного раствора на основе хитозана (ММ 200 кДа, СД 82 мольн.%) установлен предельный срок хранения формовочного раствора (2 суток) в пределах которого сохраняется хорошая волокнообразующая способность при электроформовании волокна.

3. Впервые найдено техническое решение задачи получения волокнистых наноматериалов на основе хитозана со средним диаметром волокна 160 нм и содержанием технологической добавки в сухом веществе не более 1 мас.%. Определены диапазоны изменения параметров процесса обеспечивающие максимальную производительность процесса электроформования волокна.

4. Экспериментально найден параметр, определяющий устойчивый режим процесса электроформования волокна из растворов хитозана в уксусной кислоте, а именно диапазон значений тока, переносимого струей.

Практическая значимость.

Решена научно-техническая задача создания высокопористого материала на основе хитозана, пригодного для закрытия ожоговых поверхностей и лечения длительно не заживающих ран. Разработан также

способ получения указанного материала методом электроформования из растворов по капиллярной технологии. По разработанному технологическому регламенту, на пилотной установке, произведена опытная партия материала.

Разработан ассортимент нетканых материалов на основе хитозана со средним диаметром волокон 300 нм, 400 нм, 800нм (Приложение к диссертации «Акт об изготовлении опытной партии волокнистого материала из хитозана методом электроформования волокна» стр. 142).

Получен положительный результат клинических испытаний изготовленного ассортимента материалов, представляющих собой нетканое волокнистое полотно со средним диаметром волокон 300 нм, 400 нм, 800нм (Приложение к диссертации «Акт о проведении клинических испытаний» стр. 143).

По результатам работы зарегистрирована заявка на выдачу патента РФ на изобретение. «Биополимерное волокно, состав формовочного раствора для его получения, способ приготовления формовочного раствора, полотно биомедицинского назначения, способ его модификации, биологическая повязка и способ лечения ран».

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и выставках: Всероссийской молодежной выставке – конкурсе прикладных исследований, изобретений и инноваций (Саратов 2009); Всероссийской научной школе-семинаре «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине» (Саратов 2009, 2010); III-ей сессии Научного совета РАН по механике деформируемого твердого тела (Саратов 2009); X-ой Всероссийской конференции по Биомеханике (Саратов 2010); Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Прикладные аспекты химической технологии, полимерных материалов и наносистем» (Бийск 2010); XII всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза 2010); III всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы» (Рязань 2010); Международной конференции «Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности с элементами научной школы для молодежи» (Москва 2010); IV Международной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» (Харьков 2010); III Всероссийской школе-семинаре для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы» (Белгород 2010); Всероссийской научно-практической конференции «Биотехнология растительного сырья, качество и безопасность продуктов питания» (Иркутск 2010); Всероссийской конференции с элементами научной школы «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия

физических полей на протекание химических реакций» (Казань 2010); VI Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (СПб 2010); Международной конференции VIII Петряновские чтения (Москва 2011)

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 19 (8 статей в сборниках конференций) печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов научных работ, заявка на патент РФ.

Работа выполнена в рамках программ РФФИ (проект № 09-03-12193 офи_м), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («У.М.Н.И.К.» 2010).

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы. Материалы диссертации изложены на 143 страницах машинописного текста и включают 64 рис., 15 табл., библи.: 111 наименований.

Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной согласованностью результатов, основанных на применении современных методов исследования и применении высокоточных приборов для регулирования параметров исследуемого процесса, а также использовании математико-статистических методов обработки результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе дан сравнительный анализ разработанных формовочных растворов на основе хитозана для метода электроформования волокна. Описаны принципы рецептуростроения растворов, диапазоны технологических параметров и аппаратурные реализации процесса. Рассмотрены перспективные сферы применения нетканых нано- и микроволоконистых материалов на основе хитозана.

Отражены принципы и схемы различных современных промышленных аппаратурных реализаций процесса электроформования волокна.

Вторая глава посвящена описанию объектов и использованных в работе методов исследования.

Объектами исследования были выбраны: хитозан (средневязкостная молекулярная масса 87 кДа, 200 кДа, степень дезацетилирования 83.6 и 82 мольн.%, ЗАО «Биопрогресс»), в качестве технологической добавки полиэтиленоксид с ММ 900 кДа, $1 \cdot 10^6$ Да, $2 \cdot 10^6$ Да, $5 \cdot 10^6$ Да, Sigma Aldrich. В качестве растворителя использовали уксусную кислоту квалификации ХЧ, ЗАО «Вектон».

Исследование свойств растворов проводили следующими методами: измерение динамической вязкости растворов на ротационном вискозиметре (Brookfield DV-II-Pro), оснащенным устройством термостатирования исследуемых образцов: измерение удельной объемной электропроводности растворов с помощью кондуктометра (Анион-4120).

Исследование размерных характеристик нетканых материалов и отдельных волокон проводили с помощью: сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (MIRA LMU, Tescan), атомно-силовой микроскопии (Интегра-спектра, NT-MDT), определение крупных дефектов нетканого материала с помощью оптической микроскопии (стереомикроскоп Olympus SZX-16). Исследование физико-механических свойств нетканых материалов проводилось на разрывной машине (Tiratest 28005). Для измерения удельной площади поверхности волокнистых материалов по методу БЭТ использовали анализатор удельной площади поверхности Quantachrome NOVA 1200e.

Третья глава посвящена выбору оптимальной рецептуры формовочного раствора и исследованию процесса электроформования волокна на основе хитозана.

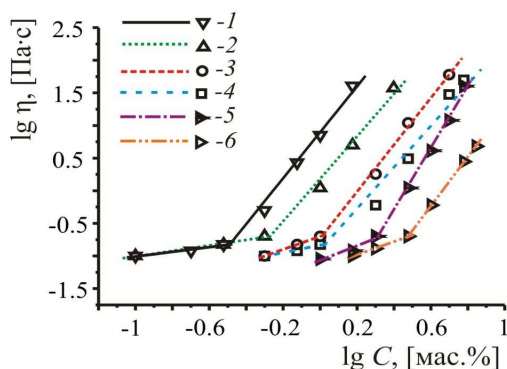


Рис.1 Зависимость вязкости растворов ПЭО с ММ $5 \cdot 10^6$ Да (1), $2 \cdot 10^6$ Да (2), $1 \cdot 10^6$ Да (3), 900 кДа (4) и хитозана с ММ 200 кДа (5), 87 кДа (6), в 70%-ной уксусной кислоте от концентрации полимера в логарифмических координатах. Измерения вязкости проводилось при постоянной температуре исследуемых растворов равной 25°C

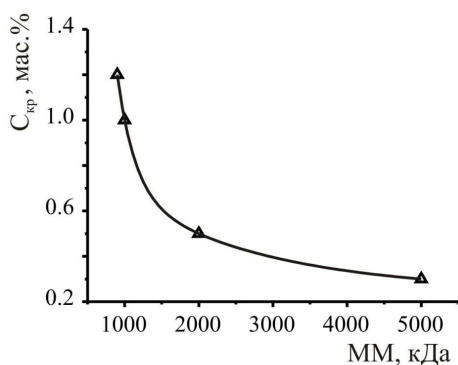


Рис. 2 Зависимость вязкости растворов полиэтиленоксида в 70%-ной уксусной кислоте от концентрации полимера с ММ $5 \cdot 10^6$ Да (1), $2 \cdot 10^6$ Да (2), $1 \cdot 10^6$ Да (3) и 900 кДа (4) в логарифмических координатах.

На рис.1 приведена зависимость динамической вязкости растворов ПЭО и хитозана с различной молекулярной массой в 70%-ной уксусной кислоте от концентрации полимера в растворе. По точке излома на кривой зависимости вязкости растворов от концентрации полимера определены значения критической концентрации полимера ($C_{кр}$), для ПЭО с молекулярными массами 900 кДа, $1 \cdot 10^6$ Да, $2 \cdot 10^6$ Да, $5 \cdot 10^6$ Да значение $C_{кр}$ равно 1.2, 1.0, 0.5 и 0.3 мас.%. соответственно, для хитозана 87 и 200 кДа $C_{кр}$ равны 2 и 3 мас.%. Возрастание вязкости при $C > C_{кр}$ связано с образованием устойчивой непрерывной в объеме флуктуационной сетки, образованной из молекулярных клубков или их ассоциатов. В результате этого изменяются реологические характеристики растворов, что приводит к возрастанию устойчивости к деформационным нагрузкам под действием физических

полей и в частности к образованию непрерывных жидких струй в процессах переработки растворов полимеров в волокна и мононити.

Значение $C_{кр}$ зависит от ММ ПЭО, размеров молекулярных клубков в растворе и их пространственной упаковке в объеме (рис 2). Координата «перегиба» на рис.2 ММ=2·10⁶ Да, $C_{кр}$ =0.5 мас.%. При использовании полиэтиленоксида с ММ более 2·10⁶ Да в качестве модификатора формовочного раствора возможно осуществление стабильного процесса электроформования волокна. Электроформование волокна проводилось при следующих технологических параметрах: объемный расход варьировался в пределах от 0.033 см³/мин до 0.1 см³/мин, напряжение, приложенное к капилляру, задавалось в диапазоне 20-40 кВ, межэлектродное расстояние варьировалось 200-350 мм (рис.3). Установлено, что из раствора хитозана

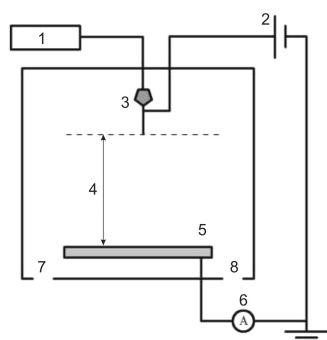


Рис.3. Схема экспериментальной установки для электроформования волокна: 1 – микронасос, 2 – источник напряжения, 3 – капилляр, 4 – межэлектродное расстояние, 5 – приемный электрод, 6 – универсальный электрометр, 7, 8 – вентиляционные отверстия.

$C = 3 - 7$ мас.%, без добавления технологических добавок, под действием электрического поля генерируется мелко-дисперсный аэрозоль, формируя на осадительном электроде слой в виде сфер с диаметрами от 50 нм до 2 мкм.

Процесс электроформования волокна из раствора хитозана с добавкой ПЭО 1 мас.% (ММ=900кДа) и общей концентрацией смеси полимеров в растворе 5.31 мас.% в 70% уксусной кислоте характеризовался пульсационным характером формования волокна, прокапыванием полимерного раствора в указанном диапазоне объемных расходов и подаваемого электрического напряжения. Полученная волокнистая сетка характеризовалась множественными дефектами в виде высохших капель и веретенообразных утолщений на волокнах (рис. 4).

Добавление 1 мас.% полиэтиленоксида с молекулярной массой 5·10⁶ Да в 6 мас.% раствор хитозана в 70%-ной уксусной кислоте приводит к

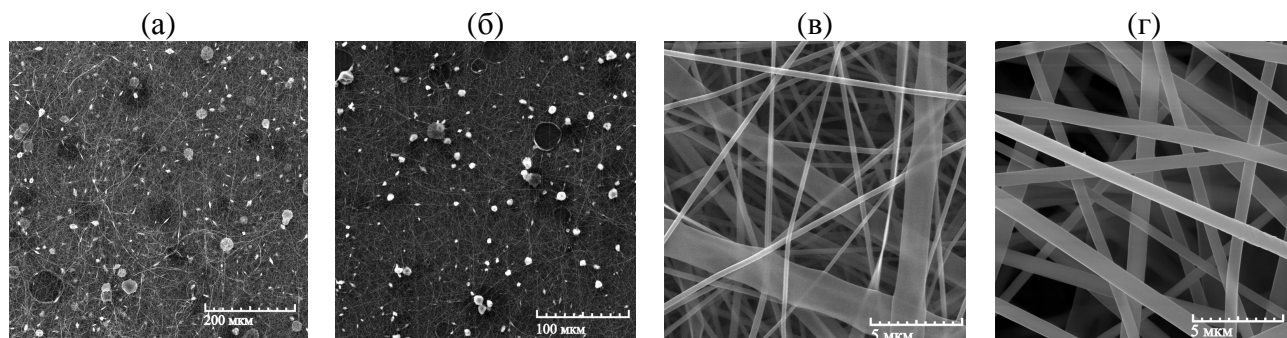


Рис.4 Результат приложения электрического поля к формовочному раствору на основе хитозана с добавкой 1 мас.% ПЭО различной молекулярной массы 900 кДа (а), 1·10⁶ Да (б), 2·10⁶ Да (в), 5·10⁶ Да (г). Сканирующая электронная микроскопия. Параметры электроформования: объемный расход 0.067 см³/мин, напряжение 30 кВ, межэлектродное расстояние 200 мм.

улучшению процесса электроформования волокна и получению однородной

волокнистой структуры без дефектов в широких интервалах технологических параметров (рис.4). Улучшение волокнообразующей способности формовочного раствора с добавлением более высокомолекулярного ПЭО связано с улучшением способности раствора к высокоэластической деформации.

Наличие множественных дефектов в виде высохших капель в волокнистом слое приводит к существенному ухудшению и анизотропии физико-механических свойств нетканых волокнистых материалов, тем самым, сужая круг применимости данных материалов. На рис. 5

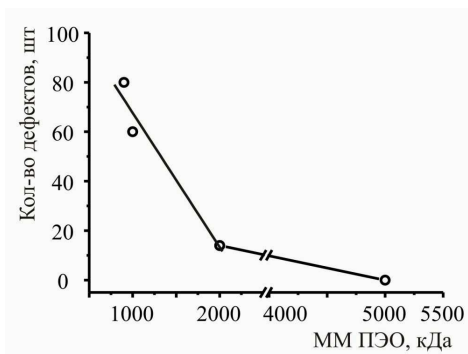


Рис. 5 Зависимость количества видимых дефектов на участке материала площадью 0.04 мм² при электроформовании волокна из растворов с добавлением 1 мас. % полиэтиленоксида различной молекулярной массы. Параметры электроформования в тексте.

представлена зависимость количества дефектов при электроформовании волокна из свежеприготовленных растворов хитозана с добавлением полиэтиленоксида различной молекулярной массы (в соотношении 99:1 мас.% в сухом веществе). Технологические параметры задавались

равными: объемный расход 0.067 см³/мин, напряжение на капилляре 30 кВ, межэлектродное расстояние 200 мм. При увеличении молекулярной массы полиэтиленоксида наблюдается улучшение процесса электроформования волокна, уменьшение количества и размера дефектов.

Установлено, что электроформование волокна из раствора на основе хитозана с общей концентрацией полимеров 5.31 мас.% и отношением ХТЗ (200 кДа, СД 82 мольн.%) ПЭО (5·10⁶ Да) 99:1 мас.% в сухом веществе, приводит к формированию бездефектной волокнистой структуры на

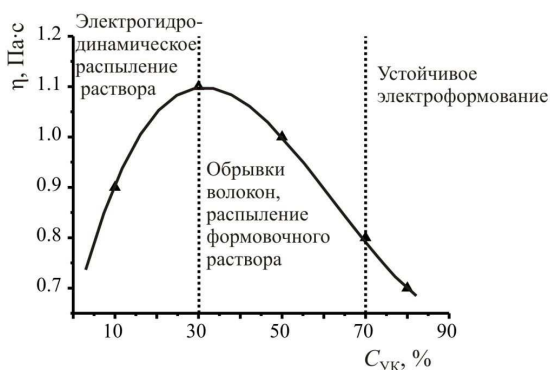


Рис.6 Влияние концентрации CH₃COOH на динамическую вязкость растворов хитозана (ММ 200 кДа, СД 82 мольн.%) с добавкой ПЭО (ММ 5·10⁶ Да) 1 мас.%. Общая концентрация смеси полимеров в растворах 5.31 мас.%.

осадительном электроде. Формовочный раствор обладает следующими характеристиками: вязкость по Брукфилду 0.8 Па·с, удельная объемная электропроводность 1.5 мСм/см. Использование в качестве растворителя УК 30% < C < 70% (рис.6) при равной концентрации смеси полимеров в формовочном растворе приводит к формированию волокон с дефектами в виде высохших капель. Уменьшение C < 30% УК приводит к

электрогидродинамическому распылению полимерного раствора (рис.6).

Содержание 1 мас.% ПЭО ($5 \cdot 10^6$ Да) в формовочном растворе обеспечивает хорошую волокнообразующую способность (рис.7а). Уменьшение массовой концентрации ПЭО ($5 \cdot 10^6$ Да) в формовочном растворе до 0.5 мас. % приводит к формированию волокнистого слоя с дефектами в виде высохших капель и волокон в виде лент (рис.7б). Волокнистая структура характеризуется локальными неоднородностями волокнистой сетки и значительным разбросом диаметров волокон. Уменьшение концентрации ПЭО ($5 \cdot 10^6$ Да) до 0.25 мас. % в растворе приводит к прокапыванию полимерного раствора при электроформовании, образованию утолщений на волокнах (рис.7в). Уменьшение массовой концентрации ПЭО в исходном растворе хитозана до 0.1 мас.% приводит к ухудшению волокнообразующей способности раствора, прокапыванию и электрораспылению полимерного раствора (рис.7г).

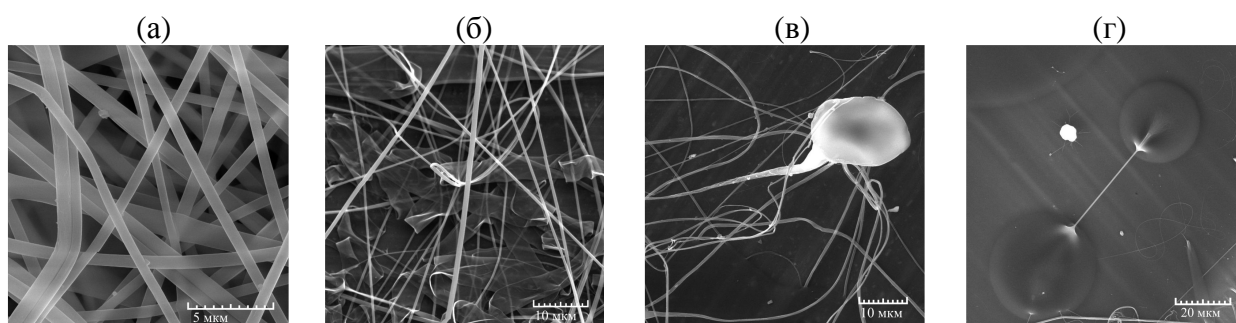


Рис. 7 Микрофотографии волокон хитозана с различным массовым соотношением ПЭО $5 \cdot 10^6$ Да в формовочном растворе. а- 1 мас. %, б- 0.5 мас. %, в, г -0.25 и 0.1 мас. % соответственно. Параметры процесса электроформовния: объемный расход : $0.033 \text{ см}^3/\text{мин}$, напряжение 30 кВ, межэлектродное расстояние 200 мм.

Использование растворов со сравнительно низким значением вязкости не приводит к формированию волокна и сопровождается лишь электрогидродинамическим распылением раствора полимера (рис.8 область I). Область II охватывает растворы: $\sim 2.1 < C < 7$ мас.%, $\sim 0.08 < \eta < 1.8 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (рис.8). В этой области наблюдается устойчивое безпульсационное

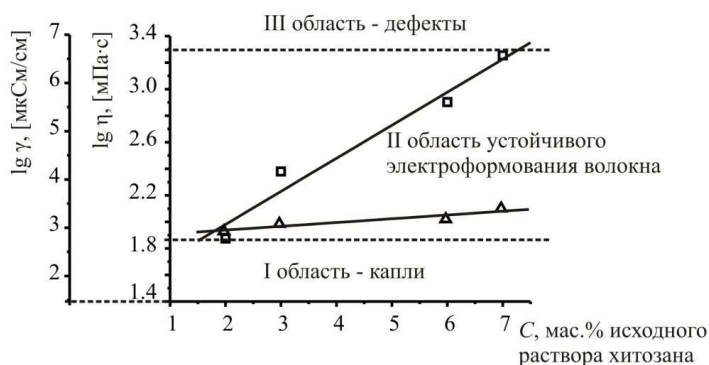


Рис.8. Концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости (1) и удельной объемной электропроводности (2) для системы хитозан (200 кДа)–ПЭО ($5 \cdot 10^6$ Да)–70%-ная уксусная кислота. Соотношение Хитозан: ПЭО 99:1. Пояснение в тексте.

формование однородного бездефектного волокна. Область III – растворы с $C > \sim 7.5$ мас.%, $\eta > \sim 1.9 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Увеличение концентрации хитозана в формовочной системе более ~ 7.5 мас.% приводит к значительному увеличению вязкости раствора.

Наиболее наглядно распределение волокон по размерам в нетканом волокнисто-пористом

материале, полученном при электроформовании из раствора полимера разной концентрации, демонстрирует рис. 9.

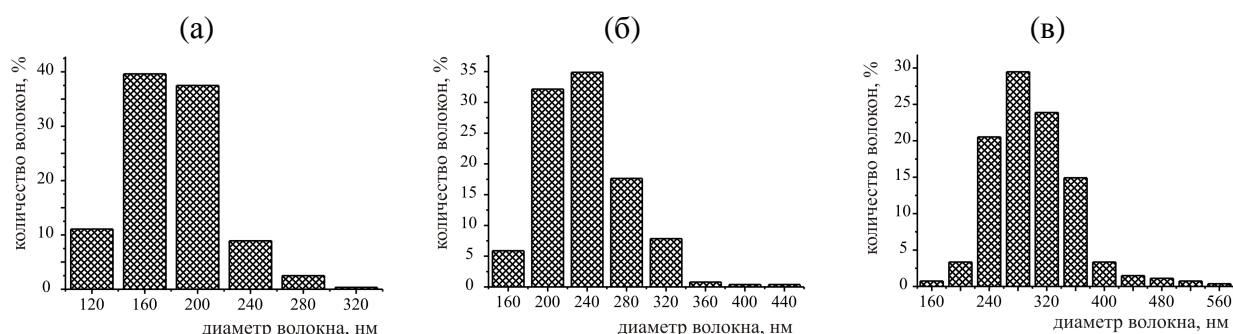


Рис.9 Гистограмма распределения волокон по диаметру в нетканом материале, полученном электроформованием из раствора хитозана с концентрацией 3 (а), 6 (б) и 7 мас.% (в). Параметры электроформования: $Q = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{сек}$, $U = 30 \text{ кВ}$, межэлектродное расстояние 200 мм.

Чем выше концентрация полимера в растворе, тем шире интервал между значениями D_{\max} и D_{\min} волокон, формирующихся в процессе электроформования, и меньше доля волокон среднего диаметра (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химическая характеристика раствора хитозана и электроформованного волокна

Характеристика раствора хитозана			Параметры электроформования		Характеристика волокна		
Концентрация C , мас.%	Удельная электропроводность γ , мСм/см	Вязкость по Брукфилду η , Па·с	Напряжение U , кВ	Объемный расход Q , см ³ /сек	Средний диаметр \bar{D} , нм	Среднее квадратичное отклонение σ , нм	Интервал вариации R , нм
2	0.84	0.075	30	$5.5 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
3	1.2	0.24			180	40	205
6	1.5	0.8			240	45	280
7	2.5	1.8			300	60	410

Таким образом, проведенное исследование позволяет констатировать влияние концентрации и, соответственно, вязкости раствора хитозана на процесс электростатического формования и диаметр электросформованного волокна.

Установленная корреляция между концентрационным диапазоном получения равномерных по толщине волокон, их диаметром и функции распределения по диаметру позволяет ориентироваться при выборе параметров формовочного раствора для получения волокнистого материала с заранее заданными средним диаметром волокон и функцией их распределения по размерам.

На основании исследования характеристик формовочного раствора на процесс электроформования образца хитозана ММ 200 кДа степень деацетилирования 82 мольн.% была найдена массовая концентрация хитозана ММ 87 кДа степень деацетилирования 83.6 мольн.% в исходном растворе 70%-ной уксусной кислоты для приготовления формовочного раствора с вязкостью 0.8 Па·с. Электроформование волокна осуществлялось на однокapиллярной установке, технологические параметры варьировались в

широких диапазонах Формовочный раствор характеризовался вязкостью по Брукфилду 0.8 Па·с, УЭП 1.3 мСм/см при добавлении 1 мас.% ПЭО ММ $5 \cdot 10^6$ Да. На основе оптимизации технологических режимов были найдены оптимальные технологические параметры для электроформования волокна из растворов хитозана (ММ 87 кДа степень деацетилирования 83.6 мольн.%) в 70 % УК с добавкой ПЭО ММ $5 \cdot 10^6$ Да 1 мас.% в сухом веществе.

Снижение объемного расхода формовочного раствора при электроформовании при неизменном значении напряжения на капилляре приводит к уменьшению поперечного сечения волокна и значения дисперсии диаметров волокон. Например, в процессе формования из растворов хитозана (200 кДа СД 82мольн.%) $C = 3-7$ мас.% при $Q = 1.4 \cdot 10^{-4}$ см³/сек и $U = 30$ кВ можно получить волокна с $\bar{D} = 170-250$ нм, $\sigma = 40-50$ нм и $R = 215-290$ нм, однако производительность процесса при этом понижается (рис.10).

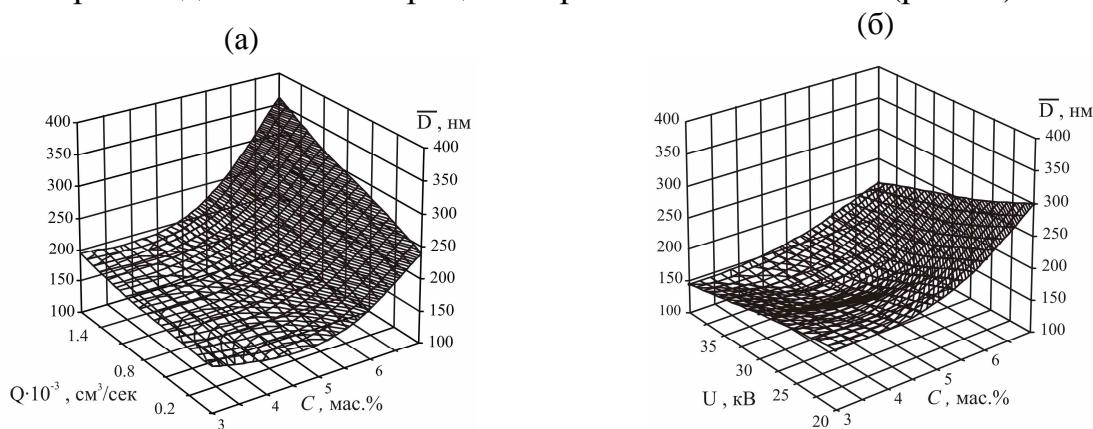


Рис.10 Влияние объемного расхода ормовочного раствора при $U = 30$ кВ (а) и напряжения на капиллярном сопле при $Q = 1.4 \cdot 10^{-4}$ см³/сек (б) на средний диаметр волокна, образующегося в процессе электроформования из раствора хитозана (200 кДа СД 82мольн.%) концентрации 3-7 мас.% в 70%-ной уксусной кислоте.

Установлено, что для растворов хитозана 200 кДа всех концентраций при увеличении напряжения от 20 до 40 кВ наблюдается уменьшение среднего диаметра волокна (рис.10). Кроме того, существенно сужается интервал вариации диаметра волокон и уменьшается значение среднего квадратичного отклонения, что свидетельствует о сужении полимодальности распределения волокон по поперечным размерам. Наиболее однородная волокнистая структура с наименьшим средним диаметром волокна ($\bar{D} = 145$ нм) формируется в процессе электроформования при напряжении $U = 40$ кВ из раствора хитозана 200 кДа с концентрацией в исходном растворе 3 мас.% и добавлении 1 мас.% ПЭО $5 \cdot 10^6$ Да.

В четвертой главе исследовалось влияние нестабильности вязкостных свойств формовочных растворов на основе хитозана на их волокнообразующую способность при электроформовании волокна. Известно, что уксуснокислые растворы хитозана характеризуются нестабильностью физико-химических свойств, в частности, вязкости. Первопричиной снижения динамической вязкости уксуснокислотных растворов хитозана при хранении является деструкция полимера,

протекающая даже в слабокислой среде. В свою очередь следствием деструкции является снижение степени структурирования раствора и его вязкости, резкое в первые несколько суток и замедляющееся, но приводящее к сильному разжижению раствора при выдерживании в течение более длительного времени [3].

В данной работе исследовалось влияние срока хранения формовочного раствора на основе хитозана на волокнообразующую способность раствора и на микроструктуру получаемого материала при различных параметрах осуществления процесса электроформования.

Установлено, что при хранении формовочного раствора на основе хитозана (200 кДа, СД 82 мольн.%) и ПЭО ММ $5 \cdot 10^6$ Да, с концентрацией смеси полимеров в растворе 5.31 мас % в 70%-ной уксусной кислоте, массовая концентрация ПЭО в сухом веществе 1 мас%, в течение 4-х дней происходит уменьшение динамической вязкости раствора (рис.11) и изменение волокнообразующих свойств раствора при электроформовании волокна.

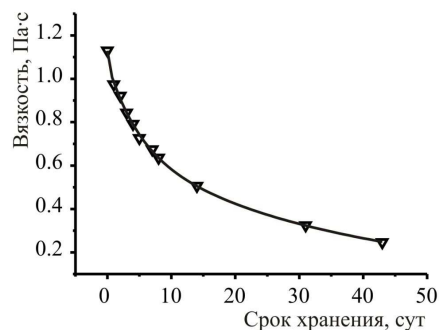


Рис.11 Абсолютное изменение динамической вязкости формовочного раствора на основе хитозана (ММ 200 кДа СД 82 мольн.%)

Можно условно выделить три временных интервала сроков хранения формовочного раствора. В течение первых суток после приготовления раствора (рис.12, интервал I) процесс электроформования волокна имеет безпульсационный, устойчивый характер, полученный нетканый материал характеризуется отсутствием дефектов волокнистой структуры. Изменение среднего диаметра волокна, а так же наличие и характеристика дефектов волокнистого материала, при электроформовании из растворов с различным сроком хранения представлены на рис.13.

В интервале от 1 до 2.5 суток хранения наблюдается резкое ухудшение волокнообразующей способности формовочного раствора, полученные волокнистые структуры характеризуются меньшим диаметром волокна (рис.12, интервал II), более узким интервалом распределения волокон по диаметру, а также появлением многочисленных дефектов в виде высохших капель. При увеличении срока хранения формовочного раствора до 3 суток (рис.12, интервал III) средний диаметр получаемого волокна уменьшается более чем в 3 раза по сравнению со значением среднего диаметра волокна при электроформовании из исходного раствора. Процесс электроформования волокна постепенно вытесняется процессом электрогидродинамического распыления жидкости. При этом электроформование волокна из раствора со сроком хранения четверо суток приводит к образованию волокнистой сетки с множественными дефектами в виде высохших капель со средним диаметром 4 мкм. При увеличении срока хранения формовочного раствора до 4 суток, происходит увеличение количества дефектов на волокнах в 3.5 раза по

сравнению с формовочным раствором, хранившимся 2 суток. Средний диаметр дефектов при этом увеличивается с ~ 3 мкм до ~ 4 мкм.

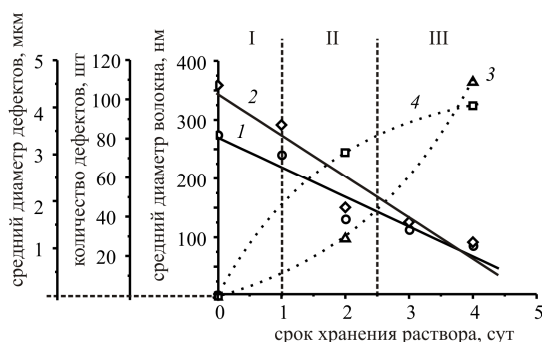


Рис. 12 Зависимость среднего диаметра волокна (1-объемный расход $0.033 \text{ см}^3/\text{мин}$, 2 - объемный расход $0.067 \text{ см}^3/\text{мин}$) напряжение 30кВ, межэлектродное расстояние 200 мм., количества (3) и диаметра дефектов (4) на участке материала площадью 0.04 мм^2 при электроформовании волокна с параметрами: $0.033 \text{ см}^3/\text{мин}$, напряжение 30кВ, межэлектродное расстояние 200 мм., от времени хранения формовочного раствора.

Наряду с уменьшением среднего диаметра получаемых волокон при электроформовании из раствора с различным сроком хранения происходит сужение функции распределения волокон диаметру. На рис. 13 представлены гистограммы распределения диаметров волокон, полученных из

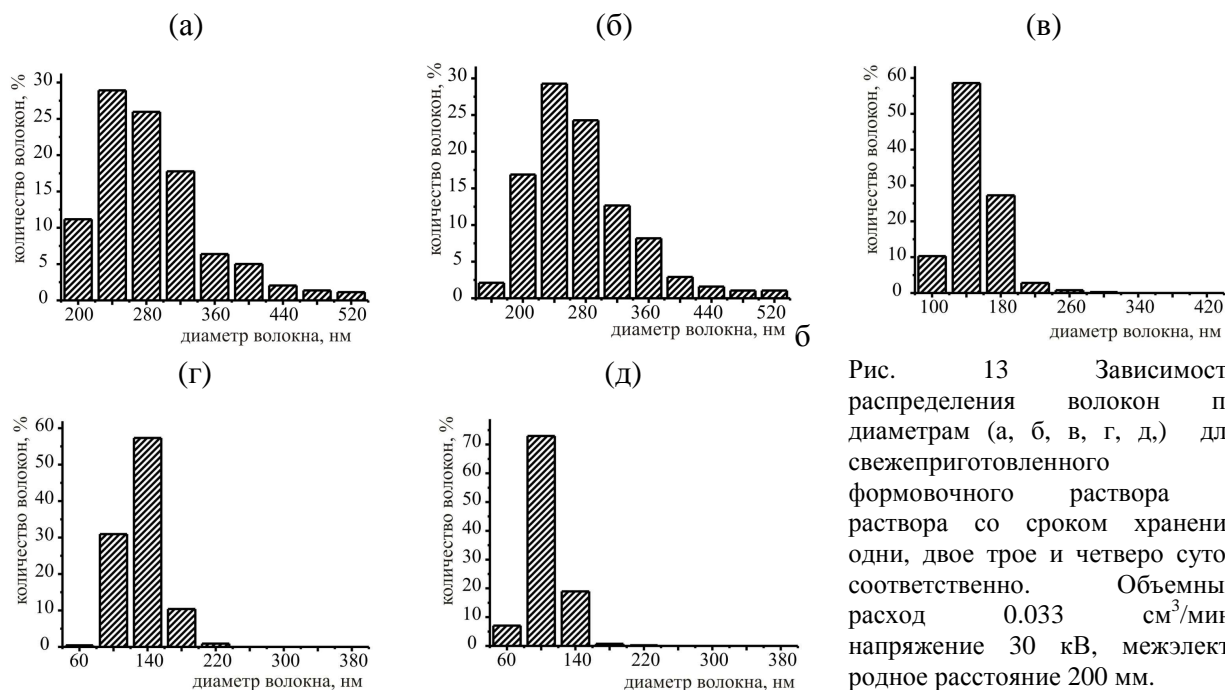


Рис. 13 Зависимость распределения волокон по диаметрам (а, б, в, г, д.) для свежеприготовленного формовочного раствора и раствора со сроком хранения один, двое трое и четверо суток соответственно. Объемный расход $0.033 \text{ см}^3/\text{мин}$, напряжение 30 кВ, межэлектродное расстояние 200 мм.

свежеприготовленного формовочного раствора и раствора, хранившегося в статических условиях при температуре 23°C в течение 1, 2, 3 и 4 суток соответственно. Наряду с сужением функции распределения волокон по диаметру и увеличением доли волокон среднего диаметра, происходит интенсификация процесса образования дефектов в виде капель и веретенообразных утолщений на волокнистой сетке (рис.14). Волокнистая структура, полученная из исходного (свежеприготовленного) раствора характеризуется широким интервалом вариации волокон по диаметру (438 нм) и средним квадратичным отклонением 65 нм. При увеличении объемного расхода формовочного раствора происходит увеличение среднего диаметра получаемых волокон, что хорошо согласуется с теорией и практикой метода электроформования.

С целью определения влияния срока хранения формовочного раствора на зависимость диаметра получаемого волокна от напряжения и объемного расхода были проведены серии экспериментов, в которых напряжение варьировалось в диапазоне от 20 до 37 кВ, объемный расход задавался в диапазоне от 0.033 – 0.2 см³/мин, межэлектродное расстояние составляло 200 мм.

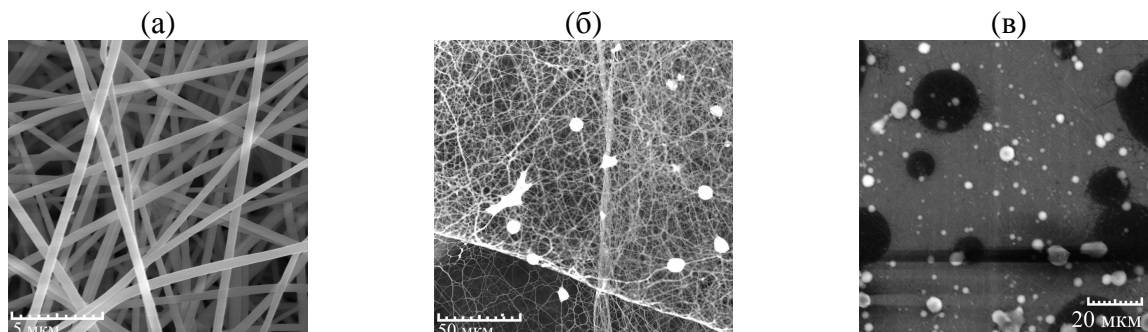


Рис.14 Результат электроформования волокна из растворов с различным сроком хранения. Бездефектная волокнистая структура полученная из свежеприготовленного раствора (а) дефекты в виде капель на волокнистой сетке образующиеся при электроформовании раствора со сроком хранения 2 суток (б) и 4 суток (в). Сканирующая электронная микроскопия. Параметры процесса электроформования в тексте.

Установлено, что зависимость диаметра волокна от напряжения, подаваемого на капилляр, составляет $D \sim U^{-0.22 \pm 0.05}$, для свежеприготовленного раствора и раствора, хранившегося одни, двое, трое суток. Для раствора хранившегося четверо суток наблюдается изменение коэффициента зависимости $D \sim U^{-0.1}$ (рис.15а). Прямые для каждой серии экспериментальных точек проводились по методу наименьших квадратов. Среднее значение тангенса угла наклона прямых вычислялось по результатам 3 серий экспериментов.

На рис.15б приведены зависимости среднего диаметра получаемого волокна от объемного расхода формовочного раствора. Зависимость уменьшается со временем, составляя $D \sim Q^{0.37}$ для исходного раствора, $D \sim Q^{0.23}$, $D \sim Q^{0.2}$, $D \sim Q^{0.12}$, для растворов, хранившихся 1, 2 и 3 суток соответственно. После 4 суток хранения раствора зависимость диаметра волокна от объемного расхода практически отсутствует ($D \sim Q^{0 \pm 0.01}$), а увеличение объемного расхода раствора до величины 0.2 см³/мин приводит к дестабилизации процесса электроформования и переходу от струйного течения к электрогидродинамическому распылению полимерного раствора.

Установлены следующие оптимальные технологические параметры для стабильного электроформования бездефектных волокон хитозана диаметром 250±50 нм: срок хранения не более 2 суток с момента приготовления, объемный расход 0.033 – 0.1 см³/мин, напряжение 25 – 35кВ, межэлектродное расстояние 200 мм.

Электрический ток, переносимый струей, относится к не регулируемым технологическим параметрам процесса электроформования волокна. Ток,

переносимый струей, есть следствие всех технологических параметров процесса и физико-химических характеристик формовочного раствора. Контроль данного параметра необходим по целому ряду причин. Во-первых, его отношение к объемному расходу формовочного раствора есть мера объемной плотности электрического заряда в первичной струе. Во-вторых, его плотность на осадительном электроде влияет на формирование волокнистого слоя, на остаточный заряд и фильтрующие свойства электросформованного волокнистого материала. Величина тока, переносимого струей, может изменяться в широких пределах от 0.1 до 5 мкА на один инжектирующий капилляр [4].

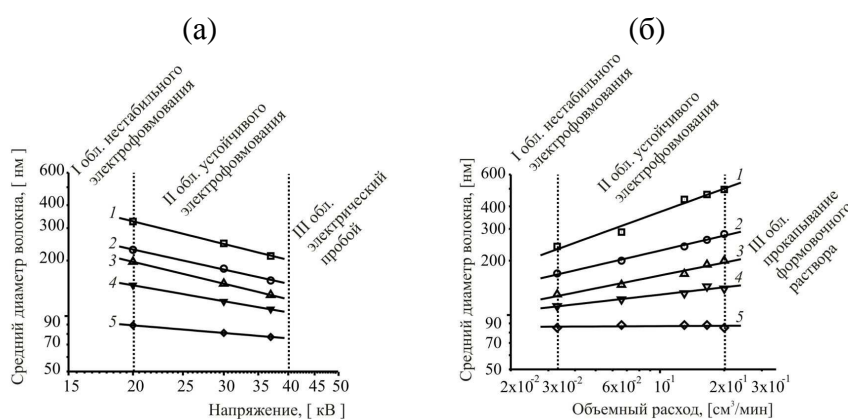


Рис. 15 Зависимость среднего диаметра волокна от напряжения, подаваемого на капилляр при фиксированном расходе $Q = 0.033$ см³/мин (а) и от объемного расхода формовочного раствора при фиксированном напряжении $U = 30$ кВ (б), 1 – исходный (свежеприготовленный) раствор, 2 – 5 – хранившийся в статических условиях в течение 1, 2, 3 и 4 суток соответственно.

Измерение тока, переносимого струей, осуществлялось на однокапиллярной установке. На капилляр, через который осуществлялось дозирование формовочного раствора в межэлектродное пространство, подавалось положительное напряжение, осадительный электрод, в виде пластины, заземлялся через универсальный вольтметр. Параметры процесса электроформования волокна составляли межэлектродное расстояние 300 мм, напряжение варьировалось в диапазоне 20–36 кВ, объемный расход формовочного раствора задавался 0.06–0.33 см³/мин. Измерение тока, переносимого струей, осуществлялось при условии стабильности процесса электроформования волокна, а также отсутствия высыхания полимерного раствора на кончике капилляра. В экспериментах использовался 5.31 мас% раствор смеси хитозана (200 кДа СД 82 мольн.%) и ПЭО $5 \cdot 10^6$ Да в 70% уксусной кислоте. Массовое соотношение полимеров в формовочном растворе составляло: хитозан: ПЭО (99:1).

Установлено, что с течением времени вязкость формовочного раствора хитозана падает более чем на 30%. При этом удельная электропроводность раствора остается неизменной.

При электроформовании волокна из раствора хитозана с различным сроком хранения (рис.16) наряду с изменением вязкости формовочного раствора и уменьшением диаметра электроформуемого волокна уменьшается ток, переносимый струей. Например, при электроформовании волокна из исходного (свежеприготовленного) формовочного раствора ток,

переносимый струей, составлял 10 мкА, а для раствора со сроком хранения 4 суток значение тока составляло 4.5 мкА, при неизменных параметрах электроформования.

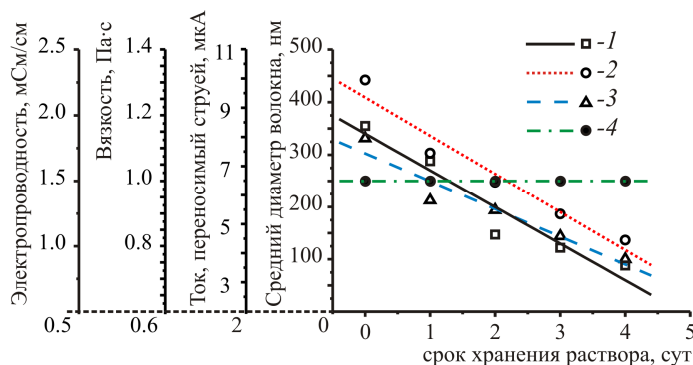


Рис.16 Зависимость диаметра электроформируемого волокна (1), тока, переносимого струей (2), наибольшей ньютоновской вязкости (3) и удельной объемной электропроводности (4) формовочного раствора от срока хранения формовочного раствора. Параметры процесса электроформования: $Q=0.067$ см³/мин, $U = 30$ кВ, межэлектродное расстояние 200 мм.

Процесс электроформования волокна из свежеприготовленного формовочного раствора характеризуется относительно низким значением напряжения, приложенного на капилляр, (10 кВ) для перехода капельного течения полимерного раствора к генерации струй в область межэлектродного пространства (рис. 17).

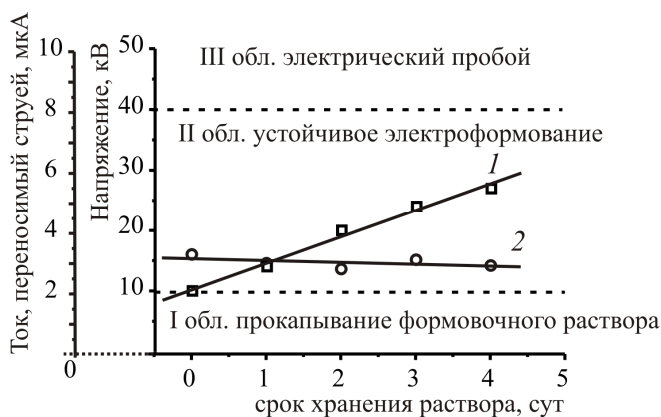


Рис.17 Зависимость «порогового» значения напряжения, приложенного на капилляр, для осуществления процесса электроформования волокна (1) и тока, переносимого струей (2), от срока хранения формовочного раствора.

Объемный расход формовочного раствора 0.067 см³/мин, межэлектродное расстояние 200 мм.

При электроформовании волокна со сроком хранения 1-4 суток наблюдается увеличение «порогового» значения напряжения для инъекции струй в область межэлектродного пространства. Например, для формовочного раствора, со сроком хранения 2 суток величина «порогового» напряжения составила 20 кВ, для раствора со сроком хранения 4 суток 27 кВ, при этом ток, переносимый струей, составил 2.8 мкА и 2.9 мкА соответственно. Измерение «порогового» значения напряжения, приложенного к капилляру проводилось при условии отсутствия прокапывания формовочного раствора с кончика капилляра.

В пятой главе исследовались физико-механические свойства нетканых волокнистых материалов на основе хитозана. В качестве объектов исследования использовались нетканые волокнистые материалы на основе хитозана, полученные методом электроформования волокна из формовочного раствора смеси полимеров хитозана с ММ 200 кДа и ПЭО $5 \cdot 10^6$ Да в 70%-ной уксусной кислоте, соотношение полимеров в сухом веществе 99:1 мас.%. Параметры процесса электроформования задавались

следующими: объемный расход формовочного раствора 0.117 см³/мин и 0.15 см³/мин, напряжение, приложенное к капилляру 30 кВ, межэлектродное расстояние 300 мм. В качестве осадительного электрода использовался вращающийся барабан, с линейной скоростью вращения 5 -30 м/сек. Параметры окружающей среды: температура воздуха 22⁰С, влажность 35%.

Полученные материалы характеризовались средним диаметром волокна, функцией распределения волокон по диаметру, структурой организации волокон в слое, сводная характеристика образцов представлена в табл. 2.

Таблица 2

Сводная характеристика образцов нетканого материала из волокон хитозана

№	\overline{D} , нм	Поверхн-ая пл-сть, г/м ²	Ориентация волокон в материале	σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %
				Вдоль оси вращения приемного барабана		Поперек оси вращения приемного барабана	
1	640	19	нет	22.8	16.2	19.3	15
2	410	22.9	нет	6.83	20	6.63	16.9
3	320	24.5	умеренная	14.3	12.2	4.35	11.4
4	400	12.5	умеренная	20.2	14.1	4.9	14.1
5	720	24.2	умеренная	31.4	11.5	2.8	8.1
6	800	10	высокая	76.4	14.85	1.69	10.9

Полученные материалы исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии на просвет установлено отсутствие дефектов в виде капель как на поверхности материалов так и в слое волокон (рис. 18).

Установлено, что определение качественной и количественной характеристики дефектов в нетканом волокнистом материале

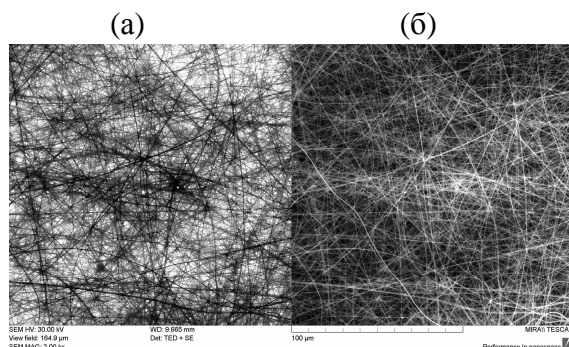


Рис. 18 Микрофотография нетканого материала из волокон хитозана. Изображение полученное с помощью детектора прошедших через образец электронов (а), изображение полученное с помощью детектора вторичных электронов (б).

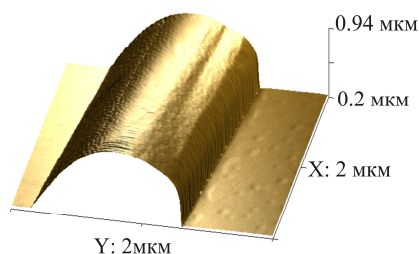


Рис. 19 Топографический образ морфологической структуры поверхности волокна на основе хитозана. Атомно-силовая микроскопия, полуконтактный метод исследования.

предпочтительнее проводить с помощью просвечивающей электронной микроскопии или сканирующей электронной микроскопии на просвет, из-за возможности присутствия дефектов в виде капель в глубине слоя нано и микроволокон. На рис. 19 представлен фрагмент бездефектного нетканого материала. С помощью атомно-силовой микроскопии установлено, что волокна

в материалах № 1 – 6 табл. 2 имеют круглую форму поперечного сечения.

Для данных материалов получены кривые напряжение/деформация при одноосном растяжении в условно продольном и поперечном направлениях, при постоянной скорости деформирования образцов и постоянных температуре и влажности окружающего воздуха. Установлено, что для материалов с большим диаметром волокна с хаотичной и умеренной ориентацией волокон в слое величина удельной разрывной нагрузки увеличивается. Значения величины относительного удлинения данных образцов сопоставимы.

Материалы с умеренной и высокой ориентацией волокон в слое характеризовались углом отклонения волокон от генерального направления ориентации волокон в слое, доля волокон с углом отклонения менее 5^0 составило 35% и 70% от общего объема выборки. Наибольший вклад в объем выборки для материалов с умеренной ориентацией волокон вносят волокна с углом разупорядоченности от 0 до 15 градусов 60% объема выборки.

Одноосное растяжение образцов тканного материала с умеренной ориентацией волокон в слое показало, что данные образцы характеризуются большим значением удельной разрывной нагрузки (в продольном направлении) по сравнению с образцами материала с хаотичной укладкой волокон в слое (табл. 2). Однако, относительное удлинение образца №4 табл. 2 уменьшается на 30% в сравнении со значением величины относительного удлинения образца №2 табл. 2. Кроме того, образец №2 табл. 2 характеризуется и более низким значением величины удельной разрывной нагрузки, определенной в условно поперечном направлении.

Материал со средним диаметром волокна 720 нм и частично проклеенной структурой характеризуется значительно меньшим значением относительного удлинения (2.8 %) ввиду наличия значительных участков близких к пленочным структурам. Образцы материала полученные при линейной скорости вращения осадительного электрода 30 м/сек характеризуются высокой степенью упорядоченности волокон в слое (рис. 20). Полученный материал характеризовался высокой степенью

одноосной ориентации волокон в слое и средним диаметром волокна 800 нм.

Одноосное растяжение образцов нетканого материала с высокой ориентацией волокон в слое в условно продольном направлении показало, что образцы характеризуются высоким значением удельной разрывной нагрузки 76.4 МПа и относительным удлинением, растяжение образцов в условно поперечном направлении показало отсутствие прочностных свойств материала в данном направлении.

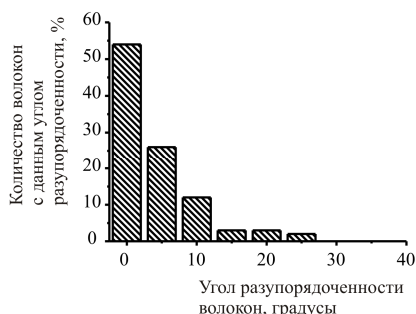


Рис. 20 Гистограмма распределения волокон по углу отклонения от генерального направления ориентации в нетканом материале с высокой степенью ориентации волокон в слое и средним диаметром волокна 800 нм.

Фоторентгенограмма волокон на основе хитозана представлена на (рис. 21). Анализ картины рассеяния показал, что исследованные волокна материала ориентированы и характеризуются с-осевой текстурой.

Обнаружен факт, что удельная поверхность волокнистого материала с умеренной ориентацией волокон значительно больше, чем у материалов с хаотичной укладкой волокон (рис.22). Для материалов с хаотичной укладкой волокон в слое величина удельной поверхности находится в диапазоне 3 – 9 м²/г. Для материалов с «умеренной ориентацией» волокон и средним диаметром волокна 400 нм и 320 нм величины удельной поверхности составляют 36 и 75 м²/г. Увеличение величины удельной поверхности связано с увеличением количества нанопор в материале.

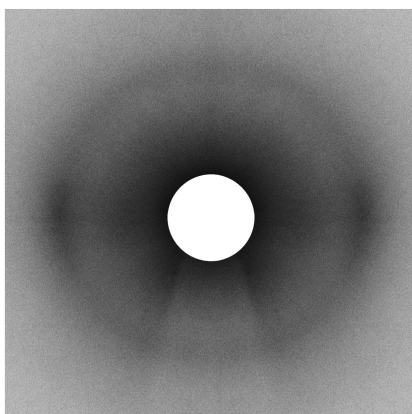


Рис. 21 Фоторентгенограмма нетканого материала с высокой степенью ориентации волокон в слое. Средний диаметр волокна 800 нм.

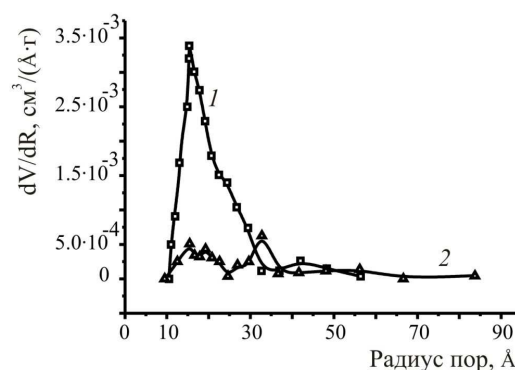


Рис. 22 Распределение объемов нанопор по размерам. Материал с умеренной ориентацией волокон (1), хаотичная укладка (2).

В шестой главе проводилась разработка и применение биотрансплантатов для лечения ожогов, трофических язв и длительно незаживающих ран. Клинические исследования показали, что созданные раневые покрытия легко моделируются по поверхности ран, плотно прилегают к раневой поверхности, сорбируют избыток раневого отделяемого. Отмечено их выраженное стимулирующее воздействие на регенераторные процессы в ранах. Использование нановолокнистых повязок способствует более ранней регенерации верхнего слоя кожи и быстрому самостоятельному заживлению поверхностных ран, росту грануляционной ткани и ускоренной подготовке ран к пересадке аутодермотрансплантатов в области глубоких ран, стимулирует краевую и островковую эпителизацию при лечении длительно незаживающих ран, уменьшает объем кровопотери в области донорских ран. Средний срок заживления ожогов II-IIIА степени сокращается с 25-30 суток до 10-12 суток.

Выводы

1. Предложена рецептура формовочного раствора на основе хитозана, уксусной кислоты и свервысокомолекулярного полиэтиленоксида (ПЭО) в качестве технологической добавки, что позволило осуществлять процесс

электроформования волокна на основе хитозана с содержанием ПЭО в сухом веществе не более 1 мас. %.

2. Исследованы свойства растворов хитозана в смесях уксусной кислоты и воды в широком диапазоне концентраций уксусной кислоты (5-96%), установлено, что оптимальным растворителем с технологической точки зрения является смесь содержащая 70% уксусной кислоты и 30% воды. Установлена зависимость диаметра волокна от вязкости и электропроводности формовочного раствора. Проведена оптимизация процесса получения волокон заданного диаметра.

3. Впервые найдено техническое решение задачи получения волокнистых наноматериалов на основе хитозана со средним диаметром волокна 160 нм и содержанием технологической добавки в сухом веществе не более 1 мас. %.

4. На примере формовочного раствора на основе хитозана (ММ 200 кДа, СД 82 мольн. %) установлен рекомендуемый предельный срок хранения формовочного раствора (2 суток), в пределах которого сохраняется хорошая волокнообразующая способность при электроформовании волокна. Сделано предположение о том, что старение формовочного раствора связано с химической деструкцией хитозана.

5. Исследованы механические свойства волокнистых материалов на основе хитозана с хаотичной, «умеренно» ориентированной и «высоко» ориентированной организацией волокон в слое, а также с различным средним диаметром волокна.

6. Обнаружен факт увеличения удельной поверхности, рассчитанной по методу БЭТ, для материалов с «умеренной» ориентацией волокон в слое удельная поверхность увеличивается до 75 м²/г, в сравнении с материалами с хаотичной укладкой волокон (9 м²/г), что по-видимому связано с изменением морфологии поверхности волокна при механическом воздействии.

7. Нарботана и передана для клинических испытаний пилотная партия разработанного волокнистого нетканого материала на основе хитозана. Материал успешно прошел клинические испытания в Саратовском центре термических поражений - ММУ «Городская больница №7». Средний срок заживления ожогов II-IIIА степени сокращается с 25-30 суток до 10-12 суток. Приложение к диссертации стр. № 143.

Список цитированной литературы

- [1] Riccardo A.A. Muzzarelli Chitins and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone / Riccardo A.A. Muzzarelli // Carbohydrate Polymers 2009. V.76 P.167–182.
- [2] Скрыбина К.Г. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Скрыбина К.Г. и др. // М. Наука 2002 г. 368 с.
- [3] Миронов А.В. Причина нестабильности вязкостных свойств уксуснокислых растворов хитозана / Миронов А.В. и др. // Высокомолек. Соед. 2007. Т.49 Б. №1 .С.136-138
- [4] Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Филатов Ю. Н. // М.: Нефть и Газ, 1997 г. 297 с.

Основные публикации автора по теме диссертации.

Статьи в реферируемых журналах из списка ВАК:

1. **Дмитриев Ю.А.**, Шиповская А.Б., Коссович Л.Ю. Электроформование нановолокон из растворов хитозана // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С.90-93.
2. Козырева Е.В., **Дмитриев Ю.А.**, Шиповская А.Б., Коссович Л.Ю. Оценка волокнообразующей способности хитозана по физико-химическим параметрам раствора полимера // Известия Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия химия, биология, экология. 2011. Т.11 Вып.1 С.22-25.
3. **Дмитриев Ю.А.**, Сальковский Ю.Е., Коссович Л.Ю. Электроформование волокон из растворов хитозана с различным сроком хранения // Пластические массы. 2011. №7. С.42-45.

Статьи в материалах конференций:

1. **Дмитриев Ю.А.**, Галушка В.В., Захаревич А.М., Коссович Л.Ю. Влияние срока хранения раствора хитозана на параметры процесса электроформования волокон // Прикладные аспекты химической технологии, полимерных материалов и наносистем («Полимер-2010»), тезисы и доклады IV-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та 2010. С.51-53.
2. **Дмитриев Ю.А.**, Галушка В.В., Захаревич А.М. Влияние свойств прядильного раствора на процесс электроформования // Новые химические технологии: производство и применение, сборник статей XII всероссийской научно-технической конференции. Пенза: Приволжский Дом знаний 2010. С.28-30.
3. **Дмитриев Ю.А.**, Козырева К.В. Исследование процесса электроформования волокна из раствора хитозана // III всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы», Сборник трудов Рязань: РГРТУ 2010. Том II. С.191-194.
4. Козырева Е.В., Бузинова Д.А., **Дмитриев Ю.А.** Нанотехнология создания фармацевтических биополимерных трансплантатов для комбустиологии // Сборник тез. III Всероссийск. школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы». Белгород: Изд-во БелГУ 2010. С.58-61.
5. **Дмитриев Ю.А.** Получение нановолокнистых материалов на основе хитозана методом электроформования // Биотехнология растительного сырья, качество и безопасность продуктов питания: материалы докладов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 80-летию ИрГТУ, Иркутск: Изд-во ИрГТУ 2010. С.83-87.
6. **Дмитриев Ю.А.**, Коссович Л.Ю. Электроформование ультратонких волокон на основе хитозана // Материалы четвертой Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур». Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины. 2010. Т.2 С.332-335
7. **Дмитриев Ю.А.**, Коссович Л.Ю. Оптимизация процесса получения нановолокон из растворов хитозана // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине Материалы ежегодной Всероссийской научной школы-семинара. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 2010. С.52-55
8. Сальковский Ю.Е., **Дмитриев Ю.А.** Электроформование нановолокон и применение в медицине // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине 2009. Материалы ежегодной Всероссийской научной школы-семинара /под ред. проф. Д.А. Усанова. Саратов 2009. С.25-28.

Тезисы докладов на научных конференциях:

1. Козырева Е.В., Абрамов А.Ю., **Дмитриев Ю.А.**, Березяк В.В., Сальковский Ю.Е., Шиповская А.Б. Способ получения прядильного раствора хитозана для электроформования нановолокон // Всероссийская молодежная выставка – конкурс прикладных исследований, изобретений и инноваций. Саратов: Изд-во Сарат. Ун-та 2009. 232 с.: ил.
2. Козырева Е.В., **Дмитриев Ю.А.**, Березяк В.В., Сальковский Ю.Е., Шиповская А.Б. Влияние кинетического фактора на волокнообразующую способность растворов хитозана // X Всероссийская конференция по Биомеханике: Тез. докл. Всерос. конф. /Под ред. проф. Л.Ю. Коссовича. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та 2010. С.98.
3. **Дмитриев Ю.А.**, Березяк В.В. Исследование механических свойств нетканых материалов из нановолокон хитозана с произвольной и упорядоченной структурой // X Всероссийская конференция по Биомеханике: Тез. докл. Всерос. конф. / Под ред. проф. Л.Ю. Коссовича. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та 2010. С.68.
4. Шиповская А.Б., Островский Н.В., Сальковский Ю.Е., Козырева Е.В., Бузинова Д.А., **Дмитриев Ю.А.**, Белянина И.Б. Новые биотрансплантаты для решения проблем регенеративной медицины // Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности, материалы международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Москва. С.58-59.
5. **Dmitriev Yu.A.**, Kossovich L.Yu. Experimental investigation fiber-forming property of chitosan solution in electrospinning process // Шестая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», СПб. ИВС РАН тез. докл. С.78.
6. Сальковский Ю.Е., **Дмитриев Ю.А.**, Березяк В.В. Получение нано- и микроволокон и применение в медицине // III сессия Научного совета РАН по механике деформируемого твердого тела: Тез. докл. Всерос. конф. /Под ред. проф. Л.Ю. Коссовича. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та 2009. С.34.
7. **Дмитриев Ю.А.**, Коссович Л.Ю., Шиповская А.Б. Технология получения нановолокнистых фильтров из хитозана //Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций» Казан. Гос. Технол. Ун-т., Казань: КГТУ 2010. С.185.
8. **Дмитриев Ю.А.** Исследование механических свойств нетканых волокнистых материалов на основе хитозана // VIII Петряновские чтения: сборник трудов международной конференции Москва 2011. С.26-28

Патент

1. Заявка на выдачу патента РФ на изобретение. №2010154753 от 30.12.10 Биополимерное волокно, состав формовочного раствора для его получения, способ приготовления формовочного раствора, полотно биомедицинского назначения, способ его модификации, биологическая повязка и способ лечения ран / Шиповская А.Б., Островский Н.В., Сальковский Ю.Е., Козырева Е.В., **Дмитриев Ю.А.**, Белянина И.Б., Березяк В.В., Александрова О.И., Кириллова И.В., Перминов Д.В.